EXPRESS MAIL NO. EV889151142US

DERWENT-ACC-NO:

1979-85188B ·

DERWENT-WEEK:

197947

COPYRIGHT 2006 DERWENT INFORMATION LTD

TITLE:

Sensitive, non-polluting recording medium

giving high

contrast - contains a light-absorbing metal

oxide, e.g.

indium or chromium oxide, and an oxidising

agent, e.g.

manganese di:oxide etc.

PATENT-ASSIGNEE: CANON KK [CANO]

PRIORITY-DATA: 1978JP-0040657 (April 6, 1978)

PATENT-FAMILY:

PUB-NO

PUB-DATE

LANGUAGE

PAGES

MAIN-IPC

JP 54133134 A

October 16, 1979

N/A

000

INT-CL (IPC): B41M005/00

N/A

ABSTRACTED-PUB-NO: JP 54133134A

BASIC-ABSTRACT:

A recording medium has a recording layer which changes in optical density at

the partion where the energy beam is irradiated and contains (I) metal oxide

and (II) oxidising agent. (I) has light-absorbing properties because of the

deficiency of oxygen. The layer made of (I) and (II) are laminated or are

contained in the recording layer as a mixt. The recording layer is formed by

electron beam deposition. The recording medium also contains (III) a reflection-preventing layer and/or (IV) a protecting layer.

(I) is produced by depositing e.g. In2O3, WO3, CrO2, SnO2, BaTiO3, PbZnO3, etc.

under a high vacuum. (II) is e.g. MnO2, V2O5, CrO3, etc. (III) and (Iv) are

pref. transparent dielectric substances, e.g. ZnS, MgO, SiO2, organic

polymer

resins, etc. and (II) oxidises (I) and makes it transparent.

TITLE-TERMS: SENSITIVE NON POLLUTION RECORD MEDIUM HIGH CONTRAST CONTAIN LIGHT

ABSORB METAL OXIDE INDIUM CHROMIUM OXIDE OXIDATION AGENT

MANGANESE

DI OXIDE

DERWENT-CLASS: A89 G06 L03 P75

CPI-CODES: A12-L01; G06-C06; G06-F04; L02-J02C; L03-G04;

POLYMER-MULTIPUNCH-CODES-AND-KEY-SERIALS:

Key Serials: 0231 2595 2803 2804

Multipunch Codes: 011 04- 435 516 523 658

9/28/06, EAST Version: 2.1.0.14

PAT-NO:

JP354133134A

DOCUMENT-IDENTIFIER:

JP 54133134 A

TITLE:

RECORDING MEDIUM

PUBN-DATE:

October 16, 1979

INVENTOR-INFORMATION:

NAME

OSADA, YOSHIYUKI OGURA, SHIGETARO YOSHIOKA, SEISHIRO YAMAGATA, IKUAKI OIKAWA, YOKO

ASSIGNEE-INFORMATION:

NAME

CANON INC

COUNTRY

A/N

APPL-NO:

JP53040657

APPL-DATE:

April 6, 1978

INT-CL (IPC): B41M005/00

ABSTRACT:

PURPOSE: To obtain a recording medium through energy beam radiation of high contrast and sensitivity suited for high speed recording by containing the specific metal oxides and oxidizing agents thereby providing the recording layer.

CONSTITUTION: Non-transparent metal oxide layers 1 of oxygen starvation state obtained through vapor deposition of compounds such as In<SB>2</SB>0<SB>3</SB>, WO<SB>3</SB>. BaTiO<SB>3</SB>, etc. in a high vacuum of about 10<SP>-5</SP> to 10<SP>-6</SP> and layers 2 of oxidizing agents such as MnO<SB>2</SB>, V<SB>2</SB>O<SB>5</SB>, CrO<SB>3</SB> are

alternately

laminated on a substrate 3 to form a recording layer 4 (or both of the

abovementioned materials may be mixed). The mole ratios of the abovementined

oxides of oxygen starvation state and oxidizing agents are preferably about

 $0.001 \ \text{to} \ 1 \ (\text{particularly 0.01 to 1})$. The provision of an antireflecting layer,

protecting layer on the recording layer 4 is also desirable.

COPYRIGHT: (C) 1979, JPO&Japio

(9日本国特許庁(JP)

①特許出願公開

⑩公開特許公報(A)

昭54-133134

⑤Int. Cl.² B 41 M 5/00 識別記号 Ø日本分類 103 K 0

庁内整理番号 ⑬公開 昭和54年(1979)10月16日

6609-2H

発明の数 1 審査請求 未請求

(全 7 頁)

匈記録媒体

20特

願 昭53-40657

②出 願 昭53(1978) 4月6日

70発 明 者 長田芳幸

東京都目黒区目黒本町2-20-

1

同 小倉繁太郎

武蔵野市境南町 2-27-5の40

1号

同 吉岡征四郎

東京都目黒区八雲1-12-15

福田七郎方

⑫発 明 者 山県生明

横浜市緑区池辺町4311

同 及川洋子

川崎市高津区野川3865

の出 願 人 キヤノン株式会社

東京都大田区下丸子3丁目30番

2号

邳代 理 人 弁理士 丸島儀一

明 細 #

1発明の名称

配錄媒体

2 特許額求の範囲

(1) エネルギービームの照射により該照射部の光学 適度が変化する配録層が、金属酸化物と酸化剤 とを有することを特徴とする配録媒体。

(2) 金属酸化物は、酸素が欠乏している為に吸収性 を有する特許請求の範囲第(1) 項配載の配録媒体。

(3) 金属酸化物からなる層と酸化剤からなる層とが 穂層されている特許請求の範囲第(1) 項ないし第 (2) 項配載の配録媒体。

(4) 金属酸化物と酸化剤とが配録磨中に混在してい <u>に転</u> る特許請求の範囲第(1) 須ないし第(2) 項の配録媒 体。

(8) 記録層が電子ビーム蒸着で製造された特許請求

の範囲第(1)項ないし第(4)項配載の記録媒体。

(6) 反射防止磨を有する特許請求の範囲第(1) 項ない し第(5)項記載の配録媒体。

(7) 保護層を有する特許請求の範囲第(1) 項ないし第(6) 項記載の記録媒体。

3.発明の詳細な説明

本発明は、光照射、熱伝導その他の形で、エネ パルギーが供給されることにより、その部分に光学 護度の変化を来たし、箇像を形成するような金属 酸化物薄膜による記録媒体に関するものである。 近年、情報量の飛躍的な増大に伴い、これらの 情報を高速かつ、高密度に処理する必要性がにわ かに高まりつつあり、これに対して様々な情報記 に経媒体が提案されている。

例をは、その代表的なものとして、レーザービ - ムを照射すると、その部分が溶験・蒸発・除去

特開昭54-133134(2)

され、 画像を形成するような金属膜による配録媒体があげられる。 このような金属薄膜としては、 Bi , In , Sn , Rn , Ge , 2n 等が用いられ、またこれに反射防止膜をつけたものが適宜用いられる。 記録のエネルギー源としては、 Ar レーザー、He — Ne レーザー、 半導体レーザー等のレーザー 光が用いられ、これを 1~10 μφ 程度のスポットにしぼつて照射する。

この記録媒体は、現像処理を必要としないと、
500~1000本/mの高解像度かつ高コント
ラストの 画像が得られること、 追加書き込み(アド・オン)が可能であること等の利点を有しているが、 感度が 10°~10° erg / cm と低く、 また一般に 金属薄膜の 機械 強度は 弱いので、 多くの 場合オーバーコートによる 補強を必要とするが、 このためさらに感度が低下するという問題がある。ま

ると、國像のコントラストはよくなるが、レーザー光に対する感度が低下するという問題がある。この点ではむしろ、光吸収率の大きい不透明な酸素欠乏状態の金属酸化物から成り、レーザー光照射によりその部位を酸化して透明化するような記録媒体の方が有利であると思われる。このような配録媒体もすでに公知であるが、例えば10⁻⁶~ 10⁻⁶ Torr の高真空中で蒸着されたIn *0。膜では膜厚1000A,波長5500Aで光透過率が5%以下となり、Arレーザー等を照射すると10⁶erg/cd程度のエネルギーで、その部位が透明化する。

得られた画像のコントラストは透明化した部分の 光透過率が約70~80%となるので十分といえる。しかし、この記録媒体では主に雰囲気中の酸素が酸素欠乏状態の酸化物中へ拡散してゆく現象 た、この記録媒体は、情報の書き込みが、金属階 膜の溶験・蒸発・除去というプロセスによつて行 なわれるため、活性な金属蒸気を発生するという 問題点も有している。

情報を高速かつ高密度に処理する別の配録媒体としては、酸素欠乏状態の酸化物を還元して画像を得るようなものがある。例えば MOx (0 < × ≤ 3)、あるいは SbOx (0 < × ≤ 15) 等の酸化物と、還元作用を有する Cr, Mn, Pe, W等を成分とする薄膜から成り、レーザー光あるいはxeーフランシュランプ等を照射することによつて、その配位が還元され不透明によるような配録媒体である。しかし酸素欠乏状態の酸化物は一般に半透明をしくは不透明であり、これを選元して不透明にしても十分なコントラストは得られない。また、酸素欠乏状態の酸化物の透過率を大きくす

を記録プロセスとしているため照射するレーザー 光のパルス巾が数十~数百 nsec というような高速 記録に対しては十分な結果を与えていないのが現 状である。

本発明は、感度が高く、高速度記録に適したコントラストの良い無公害な記録媒体を提供することを目的とし、その特徴とするところは、酸素が欠乏しているために光吸収性を有する金属酸化物と酸化剤とを有する。記録媒体にあり、この記録媒体にエネルギーを供給することにより光学濃度の変化を起こして画像を形成させるものである。

従来の、酸素欠乏状態の金属酸化物による記録 媒体では、レーザービーム等のエネルギーを供給 すると、記録層の中へ要面から酸素が拡散してゆ き、その結果、酸素欠乏状態の金属酸化物に酸素 が供給されて、その部分が透明化することで記録 **义学制**即

特開昭54-133134(a)

が行なわれる。ところが酸素の拡散速度は余り大きくないから、姿面から配録層中へ酸素が十分拡散してゆくためには長い時間が必要である。ところがこの配録層中へ、レーザービーム等のエネルギーを供給すると容易に酸素を発生するような酸化剤を適当な濃度で分散させておくと、酸化剤から発生した酸素は近瞬の酸素欠乏状態の酸化物を酸化するだけでよく、また酸素濃度も大気中の濃度よりも大きくすることが出来るので、配録層の透明化に要する時間を短縮することが出来た。

またレーザービーム等のエネルギーに対しては、 酸化剤を用いるととによつて配録媒体の感度を上 けるととが出来る。

本発明による記録媒体の構成は、第1図または 第2図に断面模式図で示すように酸素が欠乏した 状態の金属酸化物1と、酸金属酸化物をすみやか

さらに、必要に応じて第4図に示したように、 記録階および/または反射防止層の機械的強度を に敗化・透明化する酸化剤2を有する配録階4から成り、それらが透明な甚板3の上に、第1図のような交互に積層された形になつていてもよいし、第2図のように混合された形の配録層4になってもよい。当然のことながらこれらの構成においてでしたがの多く含まれる程酸化作用は大きくなるが一方、これらの酸化剤が透明な場合には、記録層全体の光吸収率および光透過率の膜厚に対する比が減少してよび、レーザービーム等の光源に対する心臓度および値像のコントラストの低下を来たす。したがつて酸化剤の含まれる量はおのずと限定されることになる。

酸素欠乏状態の酸化物と酸化剤の比を限定する ととは、きわめてむずかしいが、しいて含えば、 両者の比がモル比で 0 0 0 1 ~ 1 程度とくに 001 ~ 0 1 程度のものが盛ましい。

向上させる目的で、透明な物質による保護層 6 を 設けることが出来る。この場合保護層を設けたことによる感度の低下は殆んどみられない。これは この記録媒体が記録層の蒸発・除去といった物質 の移動を伴わないので、保護層 4 の存在が配録プロセスに対し、何らの障害ともならないためと思 われる。保護層 4 は、また反射防止膜が兼ねていてもよい。

特開昭54-133134(4) がこれらの物質に奪われるため、酸素が発生する

ものと思われる。

これら酸化剤は、スパッタリング真空蒸着法、 化学蒸着法等により強振する。 この場合、 蒸着け 酸素雰囲気で行われることが望ましい。さらに蒸 免疫の温度は出来るだけひくいことが驚ましい。 真空度が高すがたり、蒸発源の温度が高すぎたり すると、敵化剤は蒸着中に酸素を解離してしまい、 酸化剤としての機能を失うからである。

/李1

∮≠1

反射防止膜を形成する物質としては、 2ns , MgP: , CaP: , CeP: 等の弗化物及び 2no , MgO, Ali0: , SiO , SiO: , ZrO: , CeO: , SnO: , TiOa, IngOa 等の酸化物に代表される透明誘電 体が好ましく、 ZnS , GeSa , BiaS , InS 等のカ ルコゲン化合物あるいは、ニトロセルロース、ア

セチルセルロース、ポリ塩化ビニル、ポリカパネ

、飽和ポリエステル、不飽和ポリエステル、 ポリエチレン、ポリエチレンテレフタレート、パ リレン等の有機高分子樹脂もまた有効である。 反射防止条件を満たすためには形成される膜厚の 精度が十分高くたければたらたいので、とれらの 物質は、真空蒸着、スパツタリング、化学蒸着等 によつて強膜される。

膜の、波及5500Aにおける光透過率は5%程

度である。これに対して1×10'Torrの真空度で

原料の蒸発法としては抵抗加熱、電子ビーム、蒸

酸化剤としては、MnOz, MngOs, VzOs, CrOs,

Co.Os , CuO , AgO , Cu.Os , PbsO. 等の、ある

温度以上で差額に強重を解離するようなすべての

酸化物が用いられる。また Ag * O , FeCls , CuCls,

キノン等のように光照射によって酸化作用を発揮

するような光酸化性の物質も用いられる。 PeClar

OuCl. などは光照射によって直接酸素を放出する

ものではないが、本発明による記録媒体を構成す

る酸化剤としては有効である。その理由は、現下

のところ明らかではないが恐らく記録層4の蒸発

膜の空孔(ポア)中に吸着されている H 20 の水素

は30 8程度のものしか得られない。

着、スパツォリング等が用いられる。

保護膜としては反射防止膜と同様ZnS,MgP。 Car, com 等の弗化物および ZnS, MgO, AlaOa, S10 , S10: , ZrO: , CeO: , SnO: , TiO: , In aOs 等の酸化物に代表される透明器電体あるい は、ニトロセルロース、アセチルセルロース、 り塩化ビニル、ポリカーポネート、飽和ポリエス テル、不飽和ポリエステル、ポリエチレン、ポリ

エチレンテレフタレート、パリレン等の有機高分

子樹脂が用いられる。との場合、保護膜は反射防

止膜が兼ねていてもよいが、透明体による反射防 止膜の場合、膜厚は数百A~数千A程度であるか ら非常に大きな機械的強度が要求される場合には 別個に保護膜を設けた方がよい。

本発明による記録媒体にエネルギーを供給する 手段としては、 He - Ne レーザー、 Ar レーザー、 YAC レーザー、 He - Od レーザー、半導体レーザ 一等のレーザー光および Xo・フラツシュランプ等 による光照射と、サーマルヘッド等による熱伝導 があけられる。しかし、情報の高速、高密度記録 に対しては、光照射による配録の方がはるかに有 利である。

上述の記録媒体は感度が高くて高速記録が可能 である。画像のコントラストも高く、反射式画像、 色画像も作製できる。配録時に金属蒸気が発生す ることもなく安全で、装度をよごすこともない。

(実施例1)

酸化インジウムと二酸化マンガンを表 1 のよう な条件で、厚さ 7 5 μのポリエステルフイルム基 真空 板の上に、空気蒸着法によりつけた。

表 1

In₂O₅ MnO₂

真空度 Torr 4×10⁻⁶ 3×10⁻⁴ *加熱源の電子

加速電圧 *kV 5.8 5.2

電圧

蒸着材料の加熱は酸化インジュウム、二酸化マン ガンのとちらも電子ピームを用いた。 配縁層の構

膜厚A

くと、記録媒体上での実効出力125 mwで、酸化 インジウムのみのものが、75 mW で酸化インジウ ムと二酸化マンガンとの多層構成のものが記録不 可能となつた。ただし、ことでいり配録不可能と は透過光学濃度の変化が a 3 以下である場合をい い、以下同様とする。以上の結果から、二酸化マ ンガンと酸化インジウムとの多層構成のものの方 が、酸化インジウムのみのものよりも、閾値が約 4 0 名低く、感度がすぐれていることが分る。 また、 Ar レーザー・ピームを 照射した 部分を走 企型電子顕微鏡とx線マイクロアナライザー(島) **津EMX-SM型)で観察したところ、 電子ピー** ムを試料面に垂直入射させた観察では、記録層表 面に何ち変化は認められず、インジウムおよびマ ンガンの明確な減少は認められなかつた。さらに この部位を電子ピームの入射角 70°で観察したと 成は、酸化インジウム層と二酸化マンガン層を交互に蒸着し、あわせて15層の多層構成のものと、酸化インジウム層のみのものを作成した。酸化インジウムのみのものの膜厚は600A、酸化インジウムと二酸化マンガンの多層構成のものは、各ステップの膜厚をそれぞれ約50Aおよび20Aとし、合針540Aの膜厚とした。

とる、レーザービームを照射した邮分がわずかに 随起していることが観察された。

次に Ar レーザーの発振出力を次第に落としてゆ

これは、この記録媒体の表面が、溶酸蒸発除去されていないことを示している。

(実施例2)

酸化インジウムと酸化第1銀(Ag = 0)を表2のような条件で厚さ75μのポリエステル基板上に、真空蒸者法を用いてつけた。

表 2

In₂O₃ Ag₁O

真空度 Torr 2×10⁻³ 4×10⁻⁴

加速電圧 kV 5.8 5.0

蒸着速度 Nec 0.3 0.5

1-step O 0 ~80 ~20

蒸着材料の加熱は、電子ピームを用いて行い、 記録層の構成は、酸化インジウムのみのものと、 酸化インジウムと酸化第一銀(Agio)を交互にあわせて9層の多層構成のものを作成した。酸化インジウムのみのものの膜厚は600点、酸化インジウムと酸化第一銀とを交互につけたものは、各ステップの膜厚がそれぞれ約80点で11を含化で、合計480点とした。光透過率は、酸化インジウムのみのものが波長4880点で11を必要が増成のものが、21%であつた。これに実施例1と同じ条件で、Arレーザーを照射したところ、照射した配位の光透過率が増加した。このとき、酸化インジウムのみの配録媒体では記録媒体上の実効出力125mw、酸化第一銀と酸化インジウムの多層構成のものでは40mwで書き込みが不可能となつた。

このことから、酸化第一銀との交互層の配録閾値 が、酸化インジウムのみの配録閾値にくらべて...

実施例1における酸化インジウムのかわりに、 酸化スズを用いて、二酸化マンガンとの多層構成 の記録媒体と、酸化スズのみからなる記録媒体を 作成した。酸化スズは、真空度 8 × 10⁻⁶Torr、 電子ビームの加速電圧 5.6 kV、蒸着速度 0.6 Å/ 88c の条件下で作成し、MnO2 は実施例 1 と同一 条件で作成した。

多層構成のものは、1ステップの膜厚が、酸化スズ約80Å、二酸化マンガン約20Åで、交互にあわせて12層を蒸消し、合計膜厚を600Åとした。酸化スズのみのものは痰厚520Åとした。Arレーザ波及4880Åにおける光透過率は多層構成のもので約21%、酸化スズのみのもので18%であつた。

この記録媒体に実施例1と同様に Ar レーザーを 照射したところ、記録閾値(配録不可能となるパ 村開始34-133134(6) 約 1/3 に低下し、その分だけ感度が増加したこと が分つた。

(実施例3)

酸化インジウムと Pbs0、を厚さっち μのポリエステル基板上に、電子ピーム加熱により、真空度 7×10^{-s}Torr で同時に無者し、厚さ 8 0 0 Åの混合比を得た。との場合の、混合比は螢光 x 線による削定から、程行 Ins0s: Pbs0、= 2:1 であった。この記録媒体の光透過率は、波長 4 8 8 0 Åで 1 8 %であつた。これに実施例 1 と同じ条件で Ar レーザーを照射したところ、照射した配位が透明化し、情報に応じた画像が形成された。このときの記録関値(記録が不可能となる出力)は、1 0 0 mw であり、酸化インジウムのみの記録関値の約 4/5 であつた。

(実施例4)

ワー)は、多層構成のもので 9 5 mW 酸化スズのみのものでは 1 3 4 mW であつた。

したがつて、多層構成のものは記録閾値で、酸化スズのみのものの約10%、酸化インジウムのみのものの約16%で、いずれに対しても感度が向上している。

(実施例5)

験化チタンと二酸化マンガンを厚さ 7 5 μのポリエステルフィルム上に、真空蒸着法を用いてつけた。二酸化マンガンの作成条件は、実施例 1 と同様にし、酸λチタンは真空度 7 × 10⁻⁶Torr、電子ビームの加速電圧 6.0 kV、蒸着速度 α 2 Å / aec の条件下で作成した。

多層構成のものは、1ステップの膜厚が、酸化チタン約90Å、二酸化マンガン約20Åで交互
にあわせて、12層を蒸着し合計680Åとした。



特開昭54-133134(7)

酸化チャンのもののみのもので、約5 60 Åとした。Arレーザ波段 4 8 8 0 Åにおける光透過率は、多層構成のもので約2 2 %、酸化チャンのみのもので、約2 0 %であつた。この記録媒体に実施例1 と全く同じ条件でレーザー照射を行つたところ、記録関値は、多層構成のもので、約8 2 mw、酸化チャンのみのもので107 mw であつた。したがつて、酸化チタンと二酸化テッンガンの多層構成のものは、配録関値で、酸化チタンの多の場合の17%、酸化インジウムのみの場合の66%で、いずれに対しても、酸度が向上している。ただし酸化チャンを含む記録媒体は程時変化による光透過率の増加が比較的大きかつた。

(実施例6)

実施例1において作成された酸化インジウムと 二酸化マンガンの交互層からなる 記録媒体に、 zns の反射防止膜を形成した。 膜厚は光学式膜厚監視装置によつて制御し、波長

膜厚は光学式膜厚監視装置によつて制御し、波長4880Åに対し入/4となるようにした。
このときの ZnS の膜厚は1128Åであつた。これに実施例1と同様の条件で Ar レーザーを 照射したところ、照射した邮位の反射率が増加し画像

が形成された。このときの記録閾値は B 5 mW で、 酸化インジウムのみの記録閾値の約70%であつ

4. 図面の簡単な説明

第1凶〜第4囚は本発明に係る記録媒体の構成例の断面模式図。

1 金属酸化物。 2 像化剂。

出願人キャノン株式会社代理人丸島、機一部で



